

新的天然橡胶资源呼之欲出

邓海燕

(曙光橡胶工业研究设计院, 广西 桂林 541004)

橡胶分天然橡胶和合成橡胶两大类。常说的天然橡胶(NR)的主要成分为顺式-1, 4-聚异戊二烯的高分子化合物, 在通常状态下是一种粘弹性物质。所谓合成橡胶则是模仿天然橡胶的结构和性能, 通过化学方法人工合成出来的具有橡胶功能的材料。在合成过程中, 还可以根据需要, 强化天然橡胶所欠缺的某方面性能, 如: 耐油性、耐热性、耐磨性和耐疲劳性等, 从而使合成橡胶更好地为人类服务。

在合成橡胶大量出现之前, 天然橡胶曾是橡胶工业及其制品的万能原料, 有“褐色黄金”之称。如今, 合成橡胶产量已超过天然橡胶一倍多, 但天然橡胶仍被公认为是性能最佳的通用橡胶, 在轮胎、医疗卫生用品等领域均是主导的原材料。

其实自然界还存在着另外一些人们还不太熟悉的天然橡胶。据资料介绍, 在世界上, 含橡胶的植物, 包括乔木、灌木、藤本及草本等科在内, 多达 800 余种。目前大量种植的三叶橡胶树属赫薇亚系, 由此得到的天然橡胶是所有天然橡胶中最具代表性的典型品种, 占全部天然橡胶的 96% 以上。

近年来, 天然橡胶价格一路见长, 已从最低时期(1999 年)的平均每吨不到 5000 元人民币上升到 2005 年的平均每吨 14000 元。据国际橡胶研究组织预计, 在 2004 年全球天然橡胶需求量提高 3.1% 的基础上, 2005 年将再提高 5%。业内人士表示, 在中国强劲需求推动下, 到 2020 年全球橡胶消费量可能会增至 2770 万 t。但至今没有明确的迹象表明, 天然橡胶的产量将会增加。因此, 对天然橡胶的需求肯定要高于天然橡胶的产量, 这将导致天然橡胶短缺。随着中、美、日等国需求量的增加, 天然橡胶的国际市场价格有进一步上涨的趋势。

全球范围的天然橡胶资源匮乏, 供不应求, 严重制约了橡胶工业的发展。除了扩大三叶橡胶树的种植面积, 采取措施提高单位面积产量之外, 寻求新的天然橡胶资源也不失为一种积极措施。经过多年的努力, 目前银色橡胶菊及杜仲树在栽培模式、提取技术、综合利用等方面已取得突破性进展, 新的天然橡胶资源呼之欲出。

1 银菊胶替代天然胶乳取得商业成功

银菊胶又名戈尤腊橡胶或墨西哥橡胶, 是从银色橡胶菊中提取的天然橡胶。银色橡胶菊生长在墨西哥北部和美国西南部一带, 是一种灌木植物, 可在荒漠干旱地区种植。

上世纪 70 年代, 美国固特异轮胎橡胶公司和费尔斯通公司均有种植银色橡胶菊、加工及应用银菊胶的历史。其中银菊胶就是固特异给戈尤腊橡胶的新命名。上世纪 80 年代, 固特异用银菊胶试制出汽车轮胎和航空轮胎, 其行驶里程、起落次数等使用性能接近于天然橡胶。

银菊胶除物理机械性能与从三叶橡胶树得到的天然橡胶相近外, 其最大的特点是不含蛋白质。自上世纪 90 年代初以来, 天然橡胶胶乳蛋白质致敏一直是天然橡胶胶乳制品(特别是天然橡胶胶乳手套)必须面对的一个严峻问题。存在于天然橡胶胶乳中的天然蛋白质会给那些容易过敏的人带来潜在的危险乃至产生致命的应激反应, 而这部分人在总人群中约占 10%。

2002 ~ 2003 年, 美国有 5 个州先后出现胶乳手套过敏事件, 在社会上引起了强烈反响。在俄勒岗州, 先是食品制作业工人因在工作过程中穿戴天然橡胶胶乳手套致敏而向资方提出赔偿要求, 接着是有 18 例消费者在食用接触过天然橡胶

胶乳手套的食品后出现过敏而向公共健康保障部门投诉。在马萨诸塞州和康涅狄格州,接二连三出现多例医护人员因穿戴天然橡胶胶乳手套而致敏的个案。在亚利桑那州和罗德艾美州也发生了类似事件。受害者们纷纷通过各种途径大声呼吁:“我们不要天然橡胶胶乳手套!”

出于保障公众生命安全的考虑,上述 5 个州已立法限制使用天然橡胶胶乳手套。为了让消费者用上放心的胶乳制品,美国计划逐步用合成橡胶和其他非致敏材料替代天然橡胶,其中银菊胶成为首选,种植银色橡胶菊也被提升到发展本土天然橡胶资源的高度来认识了。

美国农业部自 2000 年开始,将开发无过敏性反应天然胶乳列为 A RS 项目发展计划,并于当年 9 月与 Yulex 公司签订了为期 5 年、拨款 230 万美元的项目合同。这份题为《利用银色橡胶菊,开发无过敏性反应的胶乳制品》的项目合同包括如下内容:完善采收后处理技术,提高可萃取胶乳的产量;研究将银色橡胶菊种植纳入现有耕种体系的管理方法;寻找更有效的育种、栽培、植保、采收、加工、综合利用措施,研究上述因素对胶乳质量的影响。

经过多年试种及品质改良,Yulex 公司现已摸索出一套提高银色橡胶菊单位面积产量的方法,并攻克了萃取高品位胶乳的技术难关。这家创建于 1997 年的企业,现在是美国农业部推广种植银色橡胶菊的示范基地,是首家美国农业部银菊胶乳萃取工艺专利授权使用单位。该公司于 2003 年实现了首批银菊胶乳商品化,近年来一再扩大种植面积,目前大约有银色橡胶菊 2500 公顷。

日前 Yulex 公司与 Centrotech 公司签订了一份合同,将未来 5 年全球范围内的银菊胶乳经销权授让给对方。据估计,此项合同将给 Centrotech 公司增加 1.5 亿多美元的销售收入,并加速银菊胶的工业应用,扩大银菊胶乳制品在医疗用品市场的份额。

据 Yulex 公司经理 Jeffrey Martin 先生说,银菊胶乳的最早用户主要集中在医疗用品制造商,但 Centrotech 公司计划将其推广至其它领域。Centrotech 公司过去一直努力争取银菊胶乳的经销权,现在如愿以偿,今后的主要任务是拓展更广泛的用户群。

2 杜仲胶应用我国占有优势

杜仲属杜仲科落叶乔木,又称丝棉木。高达 15~20m。树皮入药,以杜仲为主要原料的中成药在东南亚各国和港澳地区很有声誉;叶子可制保健茶,外销日本,也可提取杜仲胶。品种有粗皮杜仲、光皮杜仲,自然生长在四川、贵州、湖南一带。杜仲不但是我国特有的珍贵资源,还是国家二级保护植物。

上世纪 50 年代,我国科学家从杜仲中提取到天然橡胶,发现所得物同古塔波胶(反式-1,4-聚异戊二烯,TPI)性能极为近似,化学结构相同,故又称之为中国古塔波胶。

TPI 本身具有许多独特的个性,譬如室温下易结晶,更像一种硬塑料,但软化点低,仅为 60℃左右;同时,它又可以像橡胶一样进行硫化加工。当交联度较低时,它就具有了橡胶和塑料的双重身份:室温下是硬塑料有固定形状,60℃以上就变成橡胶可产生各种形变,是一种优秀的形状记忆功能材料;当交联密度达到一定程度时,它又变成了完全的橡胶弹性体,可以做轮胎和各种橡胶制品。可见,TPI 既是塑料,又是橡胶,还可以作为功能材料。如此丰富的形状,使 TPI 得以在人们的生产、生活的众多领域大显身手。

作为塑料,TPI 的软化点只有 60℃左右,不会烫伤皮肤,将其在热水中浸一浸或用热风吹一吹,变软后,直接贴附在身体的伤病部位,稍刻即会冷却硬化,起到良好的固定保护作用。比之于传统使用的石膏绷带、钢木夹板,既方便卫生,又轻巧舒适,还可以随时根据病情调整形态,打开清洗换药等。对于肢体畸形、残疾的朋友而言,TPI 更是一种理想的矫形康复器具和假肢材料,它可以根据各人身体的差异,像量体裁衣一样制成最符合病人身体需要的形态,譬如脖托、腰托、手足内外翻转矫形护套等。TPI 作为医用材料的优点,尽显其中。其实,TPI 作为医用材料在发达国家早有应用,但是价格太贵,每千克要上百美元,希望物美价廉的国产 TPI 医用材料能尽早问世。

经过低度硫化交联加工的 TPI,是一种性能优秀的形状记忆功能材料。这种材料在室温下仍是硬塑料,有固定形状和刚性,但一经加热到 60℃以上,就变成了柔软的橡皮筋,可以通过拉伸、压缩、扭曲等任意改变形状,这时将其冷却硬

化,就获得一种新的形状。如果再行加热,它又会变软,通过橡胶本身弹性恢复到最初的形态。比如先制成一根直径为 3cm 的管件,在温度为 60℃ 以上时,加力扩充为直径 6cm,冷却后,就变成了 6cm 的管件,将其套在一个外径大于 3cm、小于 6cm 的物体上,再次加热,它就会因企图收缩恢复原形状而给该物体紧紧包上一层外套。TPI 材料的这种塑料、橡胶边缘特性和良好的形状记忆功能,使它可以作为热收缩管,广泛应用于电缆、光缆、管件的接头密封件和各种形状复杂器件的外包、内衬材料。

在我国,毕生从事杜仲胶研究的不乏其人。中科院化学所严瑞芳教授早在上世纪 80 年代就在国外发明并注册提取杜仲胶的专利,回国后继续潜心研究完善,并于 1986 年在国家自然科学基金的支持下,首次研制成功规格为 3.25-16 的杜仲胶/顺丁橡胶摩托车轮胎。经装车路试两年,结果表明耐磨、耐刺扎,不爆胎。在严瑞芳教授的带领下,中科院化学所的科研人员在杜仲胶的基础研究与应用开发中不断取得新的突破,发现了杜仲胶的 TPI 特性,证明其在硫化过程中存在着 3 个阶段,这 3 个阶段具有 3 种不同的微观结构及宏观性能,进而开发出 3 大类作用各异的材料:热塑性材料、热弹性材料和橡胶型高弹性材料,提出了“橡塑统一材料谱”的概念,并把对杜仲胶的研究提升到“材料工程学”的理论高度。目前,严教授已拥有 10 多项专利技术,一个从提取橡胶到制造多种橡胶制品的完整的自主知识产权技术体系已经形成。西北农林科技大学林学院苏印泉教授 20 多年来致力于杜仲栽培新模式、成分利用等新技术的探索,已经在湖南、陕西、新疆等地成功地应用“叶林模式”大面积种植杜仲,保证工业化生产对杜仲资源的需求。

杜仲的叶片含胶量为 1%~2%、皮中 5%~8%、种子 12%~15%。但皮和种子产量有限,特别是实行林木禁伐后,杜仲皮已不可得,只有杜仲叶是可多次采摘、大量获取的资源。然而叶子含胶量太低,工业开发成本太高。针对这一问题,国内外专家尝试通过基因手段来培育叶片含胶量高的新品种杜仲。目前已经取得一些进展。

目前,热塑性杜仲胶已用于生产骨科外固定材料、假肢套以及运动护具、医疗保健品等。医用

杜仲胶板代替石膏作为骨科外固定材料,既卫生、轻便、透 X 光,又操作简便、物美价廉,比进口的其他高分子代石膏材料更受欢迎。用热弹性杜仲胶生产的形状记忆接管已投放市场。利用杜仲胶与聚乙烯有很好的共混相容性,加工成薄膜不仅可与金属很好粘合,又具有很好的透雷达波性能,从而研究出合成孔隙雷达波导天线密封用的透雷达波材料,促进了军工的发展。

业内关心杜仲胶发展的专家学者们认为,长期以来,我国杜仲种植面积小,科技含量低,推广力度又赶不上,没有形成产业链,所以农民的种植积极性不高。因此,杜仲资源开发利用的关键是综合利用与建立产业链。要把提取药物与提取杜仲胶结合起来,开发药品、保健饮品、家居装饰材料、饲料添加剂、轮胎用胶、形状记忆材料、医用材料、特种材料等用途,形成以杜仲胶为中心的树叶、种子(果实)、树皮(包括枝皮、根皮)、木材(包括枝桠材)的产业链。

橡胶消费量是衡量一个国家橡胶工业经济规模大小的指标之一。2004 年我国橡胶消费量超过 400 万 t,约占世界橡胶总消费量的 22%,连续三年稳居世界第一。然而,我国橡胶资源仅占世界总资源的不到 10%,每年需求缺口在 50%以上,亦即有近 180 万 t 橡胶需要进口,其中天然橡胶 120 万 t、合成橡胶 60 万 t 左右。杜仲树综合利用价值很高,在药用、橡胶加工材料等方面我国已做了不少工作,已开发出部分橡胶制品,建议国家给予支持,形成杜仲胶的批量生产和应用,开辟新的天然橡胶资源,弥补天然橡胶的不足。

我国可种植杜仲面积占全世界的 96%,原料资源具有垄断性优势,提炼杜仲胶技术专利权也为我国所有,属于具备强劲竞争力的民族产业。也就是说,垄断性的适宜种植面积加上具有自主知识产权的完整的技术体系赋予我国开发利用杜仲胶的绝对优势。我们要尽早利用好这一优势,使杜仲从单一的中草药成为一种新型的工业资源。要将杜仲胶应用到轮胎开发,可望顺应国际上以反式-1,4-结构橡胶为主发展长寿命、安全、节能的“绿色轮胎”的趋势,不仅可以为天然橡胶贫乏的我国提供新的、来源稳定充足的后备胶种,而且有望改变国际天然橡胶资源分布的格局,促进世界橡胶工业的大力发展。